

草酸活化磷矿粉对矿区污染土壤中 Cd 的钝化效果

许学慧, 姜冠杰, 胡红青*, 刘永红, 付庆灵, 黄 丽

(华中农业大学农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 武汉 430070)

摘 要:通过盆栽莴苣试验, 研究施加草酸活化磷矿粉对矿区农田土壤 Cd 污染钝化修复的效果。结果表明: 施加南漳磷矿粉后, 供试土壤交换态 Cd 的含量比对照降低了 12.5%~20.3%; 施加不同浓度经草酸活化过的南漳磷矿粉后, 交换态 Cd 的含量与对照相比最高降低了 39.5%。施加保康磷矿粉后, 随着施加量的增加, 与对照相比, 交换态 Cd 的含量变化不显著; 施加经草酸活化保康磷矿粉, 土壤交换态 Cd 含量比对照最高降低了 21.5%。同时, 与对照相比, 施加南漳磷矿粉后, 残渣态 Cd 含量最大值是对照的 2.03 倍, 施加经草酸活化的南漳磷矿粉后, 残渣态 Cd 含量最大值是对照的 2.61 倍; 施加保康磷矿粉和活化磷矿粉后, 残渣态 Cd 含量与对照也有显著增加。施加磷矿粉和活化磷矿粉可以显著降低莴苣各部分对 Cd 的吸收, 减少 Cd 在莴苣植株的累积。在施加两种活化磷矿粉后, 与对照相比, 莴苣地上部分 Cd 含量分别最多可降低 41.4%、59.3%, 根部 Cd 含量最多降低 47.7%、55.1%。因此, 低品位磷矿粉经草酸活化后施于 Cd 污染土壤, 可以更好地钝化固定土壤中的 Cd。

关键词:草酸; 活化磷矿粉; 重金属; 钝化修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)10-2005-07

The Immobilization Effect of Oxalic Acid Activated Phosphate Rocks Applied to the Cd Contaminated Farmland Soil in Mining Area

XU Xue-hui, JIANG Guan-jie, HU Hong-qing*, LIU Yong-hong, FU Qing-ling, HUANG Li

(Key Laboratory of Subtropical Agriculture Resource and Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: A pot experiment was conducted to study the Cd immobilization effect of oxalic acid activated phosphate rocks on a contaminated soil in mining area, using lettuce as a test crop. The results showed that when applied Nanzhang phosphate rock, the content of exchangeable Cd in the soil was reduced by 12.5%~20.3%. Application of oxalic acid activated Nanzhang phosphate rock at different levels, decreased the content of exchangeable Cd up to 39.5%, compared with the control treatment. The change in the content of exchangeable Cd as the amount of applied Baokang phosphate rock increased was slightly significant. The maximum reduction of 21.5% exchangeable Cd was obtained after applying Baokang activated phosphate rock to the soil. At the same time, the maximum content of residual Cd was 2.03 times higher than the control of the treatments with Nanzhang phosphate rock, while it was 2.61 times higher than the control of the treatments with Nanzhang activated phosphate rock. The contents of residual Cd among the treatments with Baokang phosphate rock and activated phosphate rock were significantly higher than the control. Application of phosphate rocks and activated phosphate rocks to the soil could significantly reduce the Cd uptake and accumulation in various parts of lettuce. However, the low-grade phosphate rocks activated by oxalic acid had a better effect than raw phosphate rocks on immobilization of Cd when applied to the contaminated soil.

Keywords: oxalic acid; activated phosphate rock; heavy metals; immobilization

据统计, 目前我国很多省份土壤受重金属污染较严重, 受污染耕地面积约 $2.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$, 约占全国耕地

面积的 $1/5$ ^[1]。原位钝化技术是一种常见的重金属污染土壤修复方法, 通过向污染土壤添加一些活性物质(钝化修复剂), 以降低重金属在土壤中的有效浓度或改变其化学状态, 从而有效降低其迁移性、毒性及生物有效性^[2]。磷酸盐是常见的重金属钝化剂, 通过改变 pH、有效磷含量和化学反应来降低重金属在土壤中的有效态浓度和生物有效性, 从而降低植物对重金属

收稿日期: 2011-03-28

基金项目: 教育部博士点基金(20090146110003); 国家自然科学基金(41071165)

作者简介: 许学慧(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: xuxuehui721816@163.com

* 通讯作者: 胡红青 E-mail: hqh@mail.hzau.edu.cn

的吸收^[3-5]。磷矿粉是常见的磷酸盐矿物,其主要矿物成分有氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)、氯磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$)和羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$),是一种高效的钝化剂,而且不对环境造成破坏。研究表明,磷矿粉钝化重金属的作用主要表现在两方面:一是磷矿粉所含的钙在一定程度上能与重金属产生拮抗作用,从而降低植物对重金属的吸收;二是磷矿粉释出磷酸根与重金属形成难溶的磷酸盐沉淀,从而降低重金属的有效态含量^[6]。但是,磷矿粉无论是作为磷肥还是重金属钝化剂,使用时一般都需要添加活化剂来提高其有效磷的含量。草酸作为一种常见的低分子有机酸,酸性较强($\text{K}_{\text{a}1}=5.9\times10^{-2}$, $\text{K}_{\text{a}2}=6.4\times10^{-5}$)。将草酸和磷矿粉施于土壤,草酸可以促进磷矿粉中磷的溶解和土壤中重金属的溶出,而草酸本身是植物根系分泌物之一,可自然降解。所以用草酸来活化磷矿粉作为重金属钝化剂理论上可行的,但目前尚无报道。

本实验通过盆栽莴苣来研究施加不同浓度的磷矿粉和草酸活化磷矿粉对农田土壤中镉形态变化的影响,以期寻找一种切实有效、环保经济的重金属钝化剂,为利用活化磷矿粉进行土壤重金属污染的治理提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试土壤采自湖北省大冶市下陆有色金属公司铜矿区菜地,采集旱地表层 0~20 cm 土壤。其基本理化性质如下:有机质 $30.34\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,全氮 $1.264\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,碱解氮 $44.59\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全磷 $0.92\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效磷 $38.50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,CEC $12.60\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,全量 Cd $4.47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,全量 Cu $337.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH 5.85。

供试磷矿粉购自湖北南漳县和保康县。其基本理化性质见表 1。

活化磷矿粉的制备:将 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液按照液固比 10:1 加于磷矿粉中,混匀,28℃下培养 6 d,然后在 60℃下烘干,过 100 目筛,备用^[7]。测定活化后磷矿粉中有效磷和全磷的含量(表 2)。

表 2 供试活化磷矿粉的基本理化性质
Table 2 Some basic physical and chemical properties of the tested activated phosphate rocks

产地	P ₂ O ₅ /%	有效 P ₂ O ₅ /%	Cd/mg·kg ⁻¹	pH
保康	15.57	8.78	n.d.	2.87
南漳	15.25	6.82	2.56	2.14

由表 2 可知,活化磷矿粉的全磷量低于未活化磷矿粉。这是因为通过上述方法制得的活化磷矿粉是一种磷矿粉和草酸混合的复合材料。但是活化磷矿粉中有效磷相对于未活化磷矿粉有了极大提高。

1.2 试验方法

莴苣盆栽试验对 2 种磷矿粉各设 7 个处理:(1)CK:不施加磷矿粉;(2)~(4)PR1、PR2、PR3:分别施加低、中、高浓度磷矿粉;(5)~(7)PR4、PR5、PR6:分别施加低、中、高浓度活化磷矿粉。施入磷矿粉的量以满足作物生长需磷量($0.15\text{ g P}_2\text{O}_5\cdot\text{kg}^{-1}\text{ 土}$)换算为未活化磷矿粉的量(以全量 P_2O_5 计)为最低值,然后设中等浓度和高等浓度。保证施用于每盆的活化磷矿粉所含的全磷量与未活化磷矿粉的完全一样。磷矿粉和活化磷矿粉的实际施加量见表 3。

在 20 cm×30 cm 的塑料花盆中装过 20 目筛的风干土 2 kg,按比例加入磷矿粉和活化磷矿粉。同时每盆中施入氮肥(0.9 g 尿素)和钾肥(0.8 gKCl),混匀。为防止重金属淋失,将土放入塑料袋后装盆,每个处理设 4 次重复,随机排列。莴苣为东坡青王莖用莴苣(四川眉山市东坡种业有限公司),种子育苗 1 个月,幼苗为四叶一心时移栽到塑料盆内,每盆两株。

表 3 磷矿粉和活化磷矿粉的施加量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 The application amount of phosphate rocks and activated phosphate rocks($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

产地	磷矿粉			活化磷矿粉		
	低	中	高	低	中	高
保康	0.58	1.16	2.32	0.97	1.94	3.88
南漳	0.62	1.24	2.48	0.87	1.74	3.48

注: $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 表示试验中每千克供试土壤中施加的磷矿粉和活化磷矿粉的量。

表 1 供试磷矿粉的基本理化性质
Table 1 Some basic chemical properties of the tested phosphate rocks

产地	P ₂ O ₅ /%	有效 P ₂ O ₅ /%	CaO/%	Fe ₂ O ₃ /%	MgO/%	Al ₂ O ₃ /%	Cd/mg·kg ⁻¹
保康	26.1	2.2	45.4	3.5	6.4	0.04	n.d.
南漳	24.2	2.9	40.5	35.1	4.64	0.103	2.70

注:n.d.表示低于仪器检出限,未测出。下同。

盆栽试验在华中农业大学盆栽大棚中进行,每1~2 d 浇蒸馏水1次,每次每盆浇水量相同,适时进行杀虫、除草。莴苣生长90 d 收获,分地上部分(茎和叶)和根取样,去离子水洗净后在105℃杀青,65℃烘干,研碎待用;并将盆中的土混匀后取样。将取回的土样风干,研磨后密封待测。

1.3 测定方法

供试土壤和磷矿粉中总Cd量的测定采用HCl-HNO₃-HClO₄消化,火焰原子吸收分光光度法(FAAS-240)测定^[8]。土壤Cd的形态分级采用Tessier连续提取法,分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态五种形态,具体步骤见表4^[9]。Cd的各形态含量采用FAAS-240测定。植物样采用HNO₃-HClO₄消化,FAAS-240测定含量。

所有试验数据均采用DPS和Excel数据分析软件进行处理,Duncan多重比较法检验差异显著性。

2 结果与分析

2.1 施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤中交换态Cd含量变化

图1为施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤中交换

态Cd含量的变化。对照处理未施加磷矿粉时,交换态Cd含量为1.896 mg·kg⁻¹,施加南漳磷矿粉为0.62 g·kg⁻¹土时,交换态Cd含量为1.660 mg·kg⁻¹,与对照相比降低了12.5%;增加磷矿粉的施加量,交换态Cd含量逐渐降低,当磷矿粉的施加量为2.48 g·kg⁻¹时,交换态Cd的含量为1.511 mg·kg⁻¹,比对照降低了20.3%。施加经草酸活化过的南漳磷矿粉后,当施加量为0.87、1.74、3.48 g·kg⁻¹时,交换态Cd的含量依次为1.510、1.147、1.193 mg·kg⁻¹,与对照相比,分别降低了20.3%、39.5%、37.1%。施加保康磷矿粉后,随着施加量的增加,与对照相比,交换态Cd的含量变化不是很显著,由低到高依次为1.889、1.972、1.878 mg·kg⁻¹。施加活化的保康磷矿粉,当施加量为0.97 g·kg⁻¹时,交换态Cd含量比对照降低了10.7%,继续增大施用量为1.94、3.88 g·kg⁻¹时,土壤中的交换态Cd含量分别为1.511、1.488 mg·kg⁻¹,与对照相比依次降低了20.3%、21.5%。

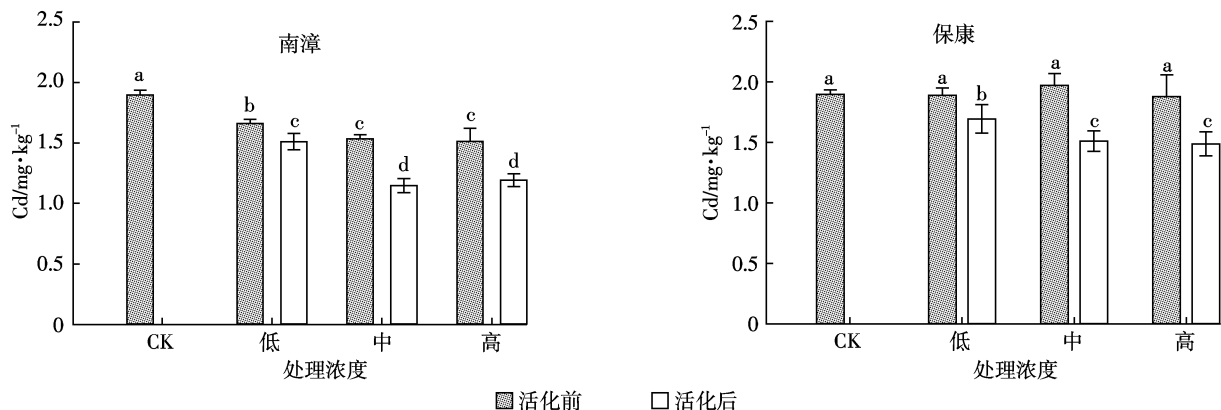
2.2 施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤中残渣态Cd含量变化

图2为土壤中残渣态Cd含量变化。对照处理土壤的残渣态Cd含量为0.59 mg·kg⁻¹。施加0.62 g·kg⁻¹

表4 土壤重金属形态的Tessier连续提取法

Table 4 Tessier's sequential extraction procedures for soil heavy metal forms

步骤	形态	提取试剂	反应条件
I	交换态	16 mL 1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7.0	(25±1)℃恒温连续振荡 1 h
II	碳酸盐结合态	16 mL 1 mol·L ⁻¹ NaOAc, pH 5.0	(25±1)℃恒温连续振荡 1 h
III	铁锰氧化物结合态	40 mL 0.04 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl(25%HOAc)	(96±3)℃恒温连续振荡 6 h
IV	有机物结合态	(1)6 mL 0.02 mol·L ⁻¹ HNO ₃ , 10 mL 30% H ₂ O ₂ (2)6 mL 30% H ₂ O ₂ (3)10 mL 3.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ O 用 20%(V/V) HNO ₃ 稀释到 40 mL	(1)(85±2)℃恒温连续振荡 2 h (2)(85±2)℃恒温连续振荡 3 h (3)(25±1)℃恒温连续振荡 30 min
V	残渣态	HCl-HNO ₃ -HClO ₄	280~300℃消化



注:不同字母表示不同处理间差异达5%显著水平,下同。

图1 施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤中交换态Cd含量的变化

Figure 1 The content changes of ex-Cd in the soil after applying phosphate rocks and activated phosphate rocks

土南漳磷矿粉后,残渣态 Cd 含量为 $1.195 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是对照的 2.03 倍。增加该磷矿粉的施加量至 1.24 、 $2.48 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,残渣态 Cd 含量依次为 0.96 、 $1.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是对照的 1.63、1.85 倍。可见随着磷矿粉的施加量增加,各处理中残渣态 Cd 含量呈先减少后增加的趋势,但与对照相比都显著增加。施加活化南漳磷矿粉 0.87 、 1.74 、 $3.48 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,残渣态 Cd 含量增加显著,依次是 1.072 、 1.54 、 $1.506 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,分别是对照的 1.82、2.61、2.55 倍,各处理间呈现随施加量增加而增大的趋势。施加保康磷矿粉 0.58 、 1.16 、 $2.32 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,残渣态 Cd 含量分别是对照的 2.87、2.64、2.78 倍。施加活化的保康磷矿粉后,随着施加量的增大,残渣态 Cd 含量逐渐降低,依次为 1.64 、 1.408 、 $1.388 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,但均显著高于对照,分别是对照的 2.81、2.39、2.35 倍。

2.3 施加磷矿粉和活化磷矿粉对莴苣中 Cd 含量的影响

图 3 显示了不同处理下莴苣根部 Cd 的含量变化。对照处理中,根部鲜样中 Cd 含量为 $1.406 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

kg^{-1} ,施加低、中、高浓度南漳磷矿粉后,Cd 的含量最多降低到 $0.991 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照降低了 29.5%;当施加经草酸活化磷矿粉量达到最高时,Cd 的含量为 $0.631 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照降低了 55.1%。施加不同浓度保康磷矿粉后,莴苣根的 Cd 含量由 $1.151 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.856 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;施加经草酸活化的保康磷矿粉后,当施加量达到最大值时,莴苣根中 Cd 的含量为 $0.735 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照降低了 47.7%。可见施加磷矿粉和活化磷矿粉都可以降低莴苣根对 Cd 的吸收,活化磷矿粉效果更显著。

图 4 为不同处理中莴苣地上部 Cd 含量的变化。不加磷矿粉的对照处理中,莴苣地上部 Cd 含量为 $0.626 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (鲜样)。施加南漳磷矿粉后,随着施加量的增大地上部 Cd 含量由 $0.586 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.513 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,呈逐渐降低的趋势。施加活化的南漳磷矿粉后,随着施加量的增大,地上部 Cd 含量变化趋势与施加磷矿粉后一致,也逐渐降低,但施加活化

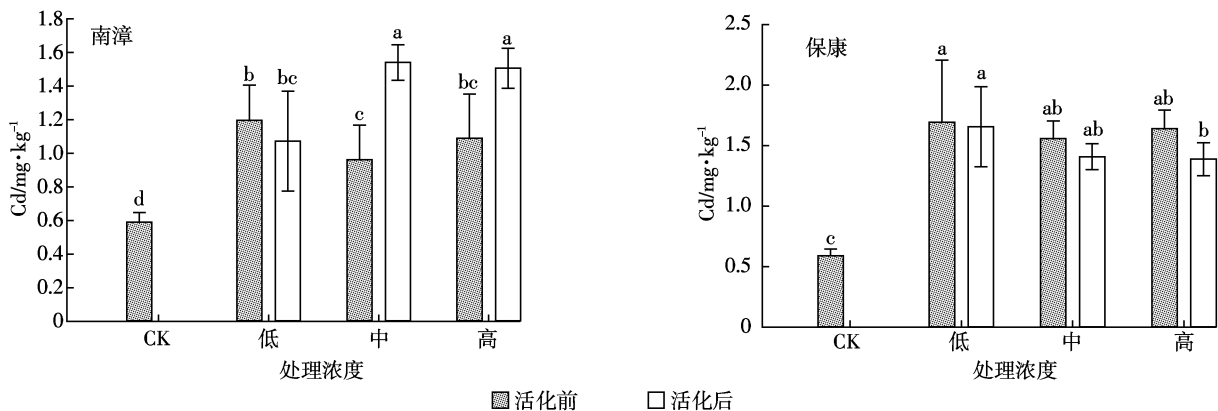


图 2 施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤中残渣态 Cd 含量的变化

Figure 2 The content changes of re-Cd in the soil after applying phosphate rocks and activated phosphate rocks

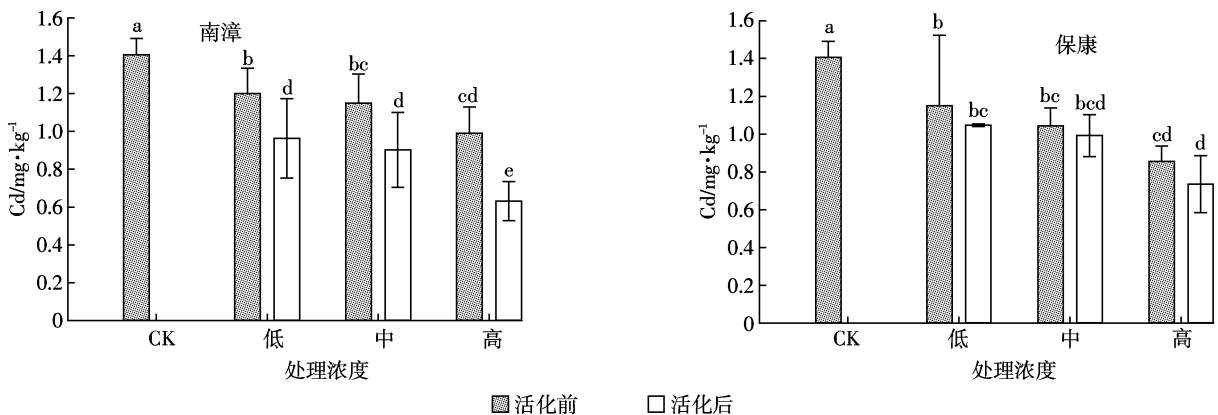


图 3 施加磷矿粉和活化磷矿粉后莴苣根中 Cd 含量变化

Figure 3 The changes of Cd content in the root of the lettuce after applying phosphate rocks and activated phosphate rocks

磷矿粉后降低效果更显著。当活化磷矿粉的施加量为 $0.87\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 莴苣地上部 Cd 含量为 $0.544\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比对照降低了 13.1%; 继续增大活化磷矿粉的施加量达到最高值 $3.48\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 地上部 Cd 的含量达到 $0.367\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与对照相比降低了 41.4%。施加保康磷矿粉和活化磷矿粉后, 随着施加量的增大, 莴苣地上部 Cd 的含量变化和施加南漳磷矿粉和活化磷矿粉后 Cd 的含量变化规律基本一致。当磷矿粉的施加量为 0.58 、 1.16 、 $2.32\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 莴苣地上部 Cd 的含量依次为 0.608 、 0.546 、 $0.494\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比对照分别降低了 2.9%、12.8%、21.1%。当活化磷矿粉的施加量为 0.97 、 1.94 、 $3.88\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 与对照相比, Cd 的含量分别降低了 32.4%、37.5%、59.3%。

3 讨论

试验结果表明: 随着南漳、保康两种磷矿粉施加量的增大, 土壤中交换态 Cd 含量均有一定程度降低, 残渣态 Cd 含量增加; 磷矿粉经草酸活化后, 随着施加量的增大, 土壤中交换态 Cd 含量显著降低, 残

渣态 Cd 含量增加。试验证明磷矿粉经草酸活化后对 Cd 的钝化效果要好于未活化的磷矿粉。这主要是因为施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤 pH 值和有效磷含量的改变所导致(表 5)。

3.1 土壤 pH 变化对 Cd 形态的影响

土壤的 pH 状况不但影响土壤溶液的离子组成, 也影响土壤中的各种化学反应。土壤 pH 的变化能改变土壤中磷酸盐的形态: 低 pH (<6.0) 下磷主要以 H_2PO_4^- 形态存在; 而在高 pH (>7.2) 下则主要以 HPO_4^{2-} 形态为主^[10]。由表 5 可以看出, 随着磷矿粉施加量的增大, 土壤 pH 值逐渐增加, 但变化不显著; 施加草酸活化磷矿粉后, 随着施加量增大土壤 pH 值显著增加, 这可能是因为磷矿粉经草酸活化后 Ca^{2+} 溶出所致。总体来讲, 施加磷矿粉和活化磷矿粉后, 土壤中有有效磷(主要含 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 形态)含量的增加, 交换态 Cd 离子容易与 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子发生共沉淀或形成难溶的络合物^[11], 从而降低交换态 Cd 的含量。

3.2 土壤中有效磷变化对 Cd 形态的影响

表 5 显示, 施加磷矿粉后土壤的有效磷含量比对

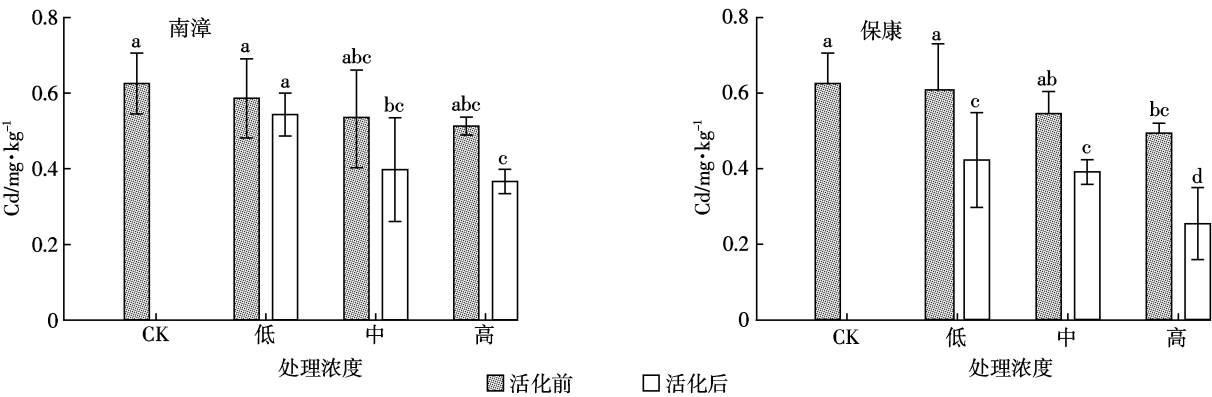


图 4 施加磷矿粉和活化磷矿粉后莴苣地上部分中 Cd 含量变化

Figure 4 The changes of Cd content in the overground part of the lettuce after applying phosphate rocks and activated phosphate rocks

表 5 施加磷矿粉和活化磷矿粉后土壤理化性质的变化

Table 5 The changes of the physical and chemical properties of the soil after applying phosphate rocks and oxalic acid activated phosphate rocks

处理	南漳				保康			
	pH	有效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	交换性 $\text{Ca}^{2+}/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	交换性 $\text{Mg}^{2+}/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH	有效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	交换性 $\text{Ca}^{2+}/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	交换性 $\text{Mg}^{2+}/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
CK	5.64d	44.8d	10.6c	1.34e	5.64d	44.8d	10.6d	1.33d
PR1	5.88cd	45.6d	11.0c	1.43d	5.90d	49.8d	10.6d	1.41cd
PR2	5.92c	44.7d	10.7c	1.55bc	6.29c	50.7d	11.1cd	1.56c
PR3	6.29b	45.9d	11.3bc	1.70a	6.41c	50.6d	11.1cd	1.74b
PR4	6.41b	57.9bc	11.2c	1.47cd	6.82b	71.8c	12.1bc	1.55c
PR5	7.26a	64.5b	12.2a	1.59b	7.32a	106.6b	12.9b	1.71b
PR6	7.36a	84.3a	12.2a	1.79a	7.51a	163.3a	15.0a	1.99a

照有所提高,但是随着施加浓度的增加,有效磷含量变化并不显著。这主要是因为磷矿粉有效磷含量较低,增大其施加量对提高土壤有效磷含量的作用不是很大。施加活化磷矿粉后土壤的有效磷含量显著提高,并随着施加浓度的增加而增大。可见草酸能有效地促进磷矿粉中磷的溶解释放,提高土壤中有效磷的含量。

草酸作为一种酸性较强的低分子量有机酸,可以通过溶解、螯合等作用来促进磷的释放^[12],其可能发生的反应如下:

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2 + 12\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{X}^- (\text{X}=\text{F} \text{ 或 } \text{Cl})$$

$$\text{CaX}_2 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{有机酸} \rightarrow \text{水溶性 } \text{PO}_4^{3-} + \text{Ca}^+ \text{有机酸络合物} (\text{X}=\text{OH} \text{ 或 } \text{F})$$

$$\text{Al}(\text{Fe}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{PO}_4 + \text{有机酸} \rightarrow \text{水溶性 } \text{PO}_4^{3-} + \text{Al}(\text{Fe})\text{-有机酸络合物}$$

磷矿粉中溶出的磷可以与土壤中游离的 Cd 离子发生共沉淀或络合作用,降低交换态 Cd 的含量。

有研究发现^[13-14],磷灰石类矿物颗粒表面的 Ca^{2+} 可以和土壤中的重金属离子发生阳离子交换吸附而使重金属离子吸附在矿物表面,其反应过程如下:

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + x\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}_x \text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + x\text{Ca}^{2+} (\text{M} \text{ 为金属离子})$$

此外,磷酸根阴离子的增加也可以导致阳离子吸附作用的发生,增强对重金属离子的吸附^[15]。本试验中,磷矿粉经草酸活化后,其 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和磷酸根阴离子量显著增加(表 5),促进了阳离子交换作用和离子吸附作用的发生,从而降低了土壤中的交换态 Cd。

研究表明,莴苣各部分中 Cd 的含量随着磷矿粉和活化磷矿粉施加量的增大而降低。土壤中容易被植物吸收的重金属呈交换态,加入磷矿粉和活化磷矿粉降低了交换态 Cd,从而降低了莴苣对 Cd 的吸收。同时,磷矿粉中所含的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在经草酸活化后被溶出,对重金属离子具有拮抗作用,参与竞争植物根系上的吸收点位,抑制植物对重金属的吸收^[16]。因此,经草酸活化的磷矿粉能更有效地提高土壤中有效磷和碱金属离子,降低莴苣对 Cd 的吸收。

4 结论

(1)随着磷矿粉和活化磷矿粉施加浓度的增加土壤中交换态 Cd 含量逐渐降低,残渣态 Cd 含量逐渐升高。施加活化磷矿粉可以显著提高土壤的 pH 值和有效磷含量,对 Cd 的钝化效果优于未活化的磷矿粉。

(2)莴苣各部分中 Cd 的含量随着磷矿粉和活化

磷矿粉的施加量增大而降低。活化磷矿粉可以更有效地降低土壤中有效态 Cd 的含量,抑制植物对 Cd 的吸收。

(3)草酸活化磷矿粉对土壤重金属有明显的钝化效果,是一种高效经济的重金属污染修复材料。

参考文献:

- [1] 韦朝阳,陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21(7): 1197-1203.
WEI Chao-yang, CHEN Tong-bin. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil: a review of studies in China and abroad[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(7): 1197-1203.
- [2] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 重金属污染土壤原位钝化修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(5): 1214-1222.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(5): 1214-1222.
- [3] 王立群, 罗 磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6): 1098-1105.
WANG Li-qun, LUO Lei, MA Yi-bing, et al. Effect of different amendments and incubation time on exchangeable cadmium in contaminated soils[J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2009, 28(6): 1098-1105.
- [4] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendment on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui China [J]. *Environmental International*, 2004, 30: 351-356.
- [5] Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 134: 74-79.
- [6] Xie Z M, Wang B L, Sun Y F, et al. Field demonstration of reduction of lead availability in soil and cabbage (*Brassica Chinensis* L.) contaminated by mining tailings using phosphorus fertilizers[J]. *Journal of Zhejiang University Science B*, 2006, 7(1): 43-50.
- [7] 刘永红. 一种利用有机酸活化磷矿粉制备磷肥的方法[P]. 200910272140. 3, 2009
LIU Yong-hong. A method of making phosphate fertilizer using phosphate rocks activated by organic acid[P]. 200910272140. 3, 2009
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 30-107.
BAO Shi-dan. Soil agriculturalization analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 30-107.
- [9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace turkey[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-850.
- [10] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 199.
HUANG Chang-yong. Soil Science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999: 199
- [11] 刘 芳, 刘世亮, 介晓磊, 等. 石灰性土壤中磷镉交互作用对菠菜生长及其吸收磷镉的影响[J]. 中国农学通报, 2005, 21(4): 310-314.
LIU Fang, LIU Shi-liang, JIE Xiao-lei, et al. Influence of P and Cd in-

- teraction on *Spinach* growth and uptake P and Cd in calcareous soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2005, 21(4):310-314.
- [12] 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 低分子量有机酸对不同磷酸盐的活化作用[J]. 华北农学报, 2001, 16(1):99-104.
- LU Wen-long, CAO Yi-ping, ZHANG Fu-suo. The effect of low-molecular-weight organic acids on phosphorus release from different phosphates[J]. *Acta Agriculturae Boreali-sinica*, 2001, 16(1):99-104.
- [13] Ma Q Y, Logan T J, Traina S J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks [J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29:1118-1126.
- [14] Scheckel K G, Impelliteri C A, Ryan J A, et al. Assessment of a sequential extraction procedure for perturbed lead-contaminated samples with and without phosphorus amendments[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37:1892-1898.
- [15] 陈世宝, 李娜, 王萌, 等. 利用磷进行铅污染土壤原位修复中需要考虑的几个问题[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1):203-209.
- CHEN Shi-bao, LI Na, WANG Meng, et al. Factors needed to be re-considered during in-situ remediation practices of Pb-polluted soils with P[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(1):203-209.
- [16] 陈晓婷, 王果, 梁志超, 等. 钙镁磷肥和硅肥对 Cd、Pb、Zn 污染土壤上小白菜生长和元素吸收的影响[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2002, 31(1):109-112.
- CHEN Xiao-ting, WANG Guo, LIANG Zhi-chao, et al. Effects of calcium magnesium phosphate and silicon fertilizer on the growth and element uptake of pakchoi in cadmium, lead and zinc contaminated soil[J]. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Science Edition)*, 2002, 31(1):109-112.